Über die Darstellung von metallischem Molybdän

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

ALFRED MAI
Diplom-Ingenieur
Waldmohr (Rheinpfalz)

Referent:
Prof. Dr. Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. Schultz

Tag der mündlichen Prüfung: 20. März 1906

MÜNCHEN
Bayerische Druckerei & Verlagsanstalt
1906

Über die Darstellung von metallischem Molybdän

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

ALFRED MAI

Diplom-Ingenieur

Waldmohr (Rheinpfalz)

Referent:
Prof. Dr. Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. Schultz

Tag der mündlichen Prüfung: 20. März 1906

AGAD
BIBLIOTEKA

MÜNCHEN
Bayerische Druckerei & Verlagsanstalt
1906

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Diese Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse, sowie für die liebenswürdige Überlassung des Materials meinen tiefstgefühlten Dank zum Ausdruck bringen.

Ausserdem möchte ich Herrn Assistent Dr. L. Weiss, der mir stets unermüdlich mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Der Verfasser.

Über die Darstellung von metallischem Molybdän.

Die wichtige Rolle, die das Molybdän bei der Härtung des Eisens spielt, hatte zur Folge, dass sowohl in wissenschaftlichen Laboratorien als auch in der Technik diesem Elemente ein besonderes Interesse zugewendet wurde.

Über die Härtung des Eisens durch Molybdän wird in der Zeitschrift für angewandte Chemie (4. Jahrgang Nr. 11 S. 241) von Kurt Pietrusky berichtet, was hier kurz wiederholt werden soll.

„Die Verwendung von Molybdänstahl ist in der Zunahme begriffen. Hauptsächlich wird das Metall in Form von Ferromolybdän zur Fabrikation von Zeugstahl benutzt. Die Eigenschaften, welche das Molybdän dem Stahl verleiht, sind den ihm vom Wolfram gegebenen sehr ähnlich. Der hauptsächlichste Unterschied besteht darin, dass zur Erzielung gleicher Resultate eine geringere Menge Molybdän als Wolfram erforderlich ist. (Nach privaten Mitteilungen des Herrn Dr. H. Goldschmidt in Essen ist die Härtewirkung des Molybdäns siebenmal so gross als die des Wolframs.) Wie Ferrowolfram, so wird auch Ferromolybdän durch Reduktion des Erzes im elektrischen Ofen erzeugt. Gegenwärtig werden zwei Arten von Molybdännickellegierungen hergestellt; die eine enthält 75 Proz. Molybdän und 25 Proz. Nickel, die andere je 50 Proz. von beiden Metallen. Ausserdem enthalten die Legierungen 2—2,5 Proz. Eisen und 1—1,5 Proz. Kohlenstoff, sowie 0,25—0,50 Proz. Silicium. Der hieraus erzeugte Molybdänstahl wird besonders für grosse Kurbeln und Treibwellen, grosse Geschütze, Gewehrläufe und Kesselplatten empfohlen. Die dem Stahle durch das Molybdän verliehene sehr bedeutende Ausdehnungsfähigkeit

macht ihn auch speziell für die Drahtfabrikation geeignet. In den Vereinigten Staaten von Amerika werden jetzt schon ziemlich grosse Mengen Molybdänerz und Wulfenit, zusammen etwa 800 Tonnen aufbereiteten Erzes im Werte von etwa 250,000 Mk., verarbeitet. Der Preis der Tonne Molybdänkonzentrates beträgt annähernd 200 Dollars."

Berzelius war der erste, der metallisches Molybdän herstellte. Er benützte dazu die leichte Reduzierbarkeit des Molybdänsäureanhydrids durch Wasserstoff und erhielt als Metall ein blassgraues Pulver. Wie zu erwarten, ist das auf diese Weise hergestellte Metall nicht rein; es enthält noch mehr oder weniger grosse Mengen von Molybdänsauerstoffverbindungen. Um die Reduktion vollständig zu machen, empfahl L. Mayer, dem Wasserstoff trockenes Chlorwasserstoffgas beizumengen; es sollte sich dabei die flüchtige Verbindung von $Mo\,O_3\,2\,H\,Cl$ bilden. Bei der Reduktion des Molybdänanhydrids mit Wasserstoff macht sich die grosse Flüchtigkeit desselben sehr unangenehm fühlbar; deshalb empfahlen Rogers und Mitschell[1]) die niedrigen Oxyde, insbesondere das blaue Molybdänoxyd zu verwenden, welches sie durch Reduktion molybdänsauren Ammoniaks mit Zinnchlorür erhielten. Das auf diese Weise erhaltene Oxyd hat die Formel $Mo_3\,O_8$, ist nicht flüchtig und lässt sich leichter als Molybdänsäureanhydrid reduzieren.

Stavenhagen[2]) berichtet über die Herstellung von Molybdän aus Molybdänsäure durch Reduktion mit Aluminium unter Hinzufügung einer grossen Menge flüssiger Luft, welche den Zweck haben soll, die Reaktionstemperatur zu erhöhen. Es ist nicht einzusehen, wie der Mechanismus der dabei stattfindenden Reaktion Molybdän liefern soll. Dementsprechend scheinen auch die Resultate gewesen zu sein. Auch Molybdänsulfide können mit Wasserstoff reduziert werden, wie von der Pforten[3]) nachgewiesen hat. Indessen gelingt es nicht, den Schwefel vollständig zu entfernen. Als Ausgangsmaterial von Molybdänmetall benützt Guichard[4]) den Molybdänglanz,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899. 32. 3065.
[2]) Journ. of the Americ. chem. Soc. 22 (350—51).
[3]) Dissertation 1889.
[4]) Comptes rendus 1896. 122. 1270.

welcher in der Natur sich in reichlicher Menge vorfindet. Wird derselbe im elektrischen Ofen unter Luftabschluss stark erhitzt, so dissoziiert er in Molybdänmetall und Schwefel destilliert ab. Bei den Versuchen Guichard's, bei denen als Schmelzgefäss ein Kohletiegel benützt und der Einfluss der Luft durch Kohle unschädlich gemacht wurden, wurde indessen nur ein stark kohlenstoffhaltiges Metall erhalten; der Kohlenstoffgehalt betrug 6,64 Proz., während das von Moissan[5]) dargestellte Molybdäncarbid Mo_2C selbst nur 5,88 Proz. Kohlenstoff enthält. Das von Guichard erhaltene Produkt ist sonach nicht als Metall anzusprechen, sondern ein mit Kohle versetztes Karbid. Dieses „Metall" hatte folgende Zusammensetzung:

Mo	Fe	C (gesamt)	Graphit
91,3 Proz.	2,1 Proz.	7,2 Proz.	— Proz.
91,8 „	2,1 „	6,46 „	1,09 „

Nach den erwähnten Darstellungsmethoden konnte man das Molybdän nur in Pulverform erhalten; auch wurde es sehr lange Zeit als unschmelzbar angesehen.

Debray[6]) konnte mit grosser Schwierigkeit im Knallgasgebläse rohes Molybdän mit 4—5 Proz. Kohlenstoff zum Schmelzen bringen.

Erst Moissan[7]) gelang es in seinem elektrischen Ofen regulinisches Molybdän zu gewinnen. Zur Darstellung von metallischem Molybdän ging er von reinem molybdänsauren Ammoniak aus, welches er in einem feuerfesten Tiegel im Perrot'schen Ofen $1^1/_2$ Stunden erhitzte. Nach dem Erkalten erhielt er ein grauviolettes Pulver, dem die Formel MoO_2 entspricht. Dieses wurde nun mit Kohle vermischt und im elektrischen Ofen erhitzt. Bei einem Überschuss von Kohlenstoff erhielt er nach 7—8 Minuten bei einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt eine Schmelze, welche über 9 Proz. Kohlenstoff enthielt. Bei einem zweiten Verfahren wurde Molybdänoxyd mit feiner Zuckerkohle im Verhältnis von 10:1 der Wirkung des Stromes unterworfen, und zwar eines Stromes

5) Comptes rendus 116. 1225—27.

6) Recherches sur le molybdène, Comptes rendus. 1858. T. XLVI, p. 1098.

7) Comptes rendus (1893) 116/1225 und (1895) 120/1320.

von 800 Amp. bei einer Einwirkungsdauer von 6 Minuten. Er vermied hierbei das Schmelzen des gesamten Tiegelinhaltes, um zwischen dem Schmelzfluss und dem Tiegelinhalte eine Schicht ungeschmolzenen Materials zu erhalten, welches die Einwirkung des flüssigen Molybdäns auf den Tiegel verhinderte. Geschmolzenes Molybdän greift nämlich Kohlenstoff sehr energisch an unter Aufnahme des letzteren. Das erhaltene Produkt nannte er Rohmolybdän; es besitzt die Dichte 8,6—8,9, je nach seinem Kohlenstoffgehalt, und schmilzt viel leichter als reines Molybdän. Enthält es viel Kohlenstoff, so ist es rauh und spröde; mit 2,5 Proz. Kohlenstoff wird es weiss, ist schwer zu zertrümmern, sehr hart und ritzt Stahl und Quarz. Geschmolzen bildet es eine sehr bewegliche Flüssigkeit, lässt sich giessen unter lebhaftem Funkensprühen und unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Molybdänsäure.

Zusammensetzung des Rohmolybdäns von Moissan.

	Mo	gebundener C	Graphit	Schlacke
weiss	95,83	3,04	—	0,74
grau	92,46	4,90	1,71	—

Wurde der Prozess unter den beschriebenen Vorsichtsmassregeln und bei Anwendung einer zur Reduktion nicht vollständig ausreichenden Kohlenstoffmenge ausgeführt, so erhielt Moissan Molybdänmetall in reinem Zustande (bis zu 99,98 Proz. Mo).

Zusammensetzung des reinen Molybdäns.

	11.	12.	13.	
Molybdän	99,98	99,37	99,89	99,78
Kohlenstoff	0,00	0,01	0,00	0,00
Schlacke	0,13	0,28	0,08	0,17

Eigenschaften. In reinem Zustande hat dieses Metall eine Dichte von 9,01, ist so dehnbar wie Eisen und kann in der Kälte gefeilt, in der Wärme geschmiedet werden. Erhitzt man es in einer Kohlenhülle, so zementiert es sich und liefert durch Härten einen Stahl von viel grösserer Härte als reines

Molybdän. Umgekehrt verliert Rohmolybdän beim Erhitzen in einer Oxydmasse seinen Kohlenstoff, affiniert sich und nimmt die Eigenschaften des reinen Molybdäns an.

Ich habe mehrmals die Herstellung des reinen Molybdäns nach dem Verfahren von Moissan versucht, bin aber stets zu einem Metall gelangt, welches mindestens 2 Proz. Kohlenstoff enthielt.

Molybdänmetall wurde ausserdem von H. Goldschmidt in Essen durch Reduktion von Molybdänsäure mit Aluminium dargestellt. Man erhält dabei das Metall in regulinischem Zustand von silbergrauer Farbe mit Durchsetzungen von niederen Oxyden des Molybdäns und geringem Aluminiumgehalt. Das Metall ist hart und spröde und von zackigem Bruch. Legierungen des Molybdäns mit einer grossen Zahl anderer Metalle wurden von Sargent[8]) dargestellt.

[8]) Journ. of the Americ. chem. Soc. 1900. 22 (784—792).

Experimenteller Teil.

Die zunehmende Bedeutung des Molybdäns in der Technik, die Entdeckung reicher Lager von Molybdänglanz in Schweden, Norwegen, Kanada und den Vereinigten Staaten, endlich die heutige komplizierte Darstellung des Metalls liessen es wünschenswert erscheinen, nach einer einfachen Methode zu suchen, dieses interessante Metall in grösseren Mengen und in genügender Reinheit herzustellen.

Als Ausgangsmaterial empfahl sich von vornherein die direkte Verarbeitung von Molybdänglanz, welcher in der Natur in genügender Reinheit vorkommt.

Herr Professor Dr. Muthmann überliess mir in liebenswürdigster Weise das zu den im Nachfolgenden beschriebenen Versuchen nötige Material, wofür ich ihm zu ganz besonderem Dank verpflichtet bin. Der Molybdänglanz stammte aus Norwegen, wo er auf den Syenitpegmatitgängen der Augit- und Nephelinsyenite vorkommt. Es waren meistens Stücke von Nuss- bis Faustgrösse, welche sich durch verhältnismässig grosse Reinheit auszeichneten. Hauptsächlich waren zwei Sorten von Molybdänglanz ihrer äusseren Struktur nach zu unterscheiden: eine solche mit mattem, grauem Glanze, körnigem Gefüge mit starker Durchsetzung von Eisenoxyd und Schwefelkies und eine solche mit stahlglänzendem, blättrigem, graphitähnlichem Aussehen, welche nicht oder nur wenig von Pyrit durchsetzt war. Die erste Sorte war leicht zu zertrümmern und konnte sehr gut pulverisiert werden. Die letzere jedoch bereitete beim Zerkleinern sehr grosse Schwierigkeiten, da sie sehr weich war.

Die qualitative Analyse des Molybdänglanzes ergab einen Gehalt von Molybdän, Eisen, Schwefel und geringen Mengen von Gangart; andere Elemente konnten nicht nachge-

wiesen werden. Bei der quantitativen Untersuchung des Molybdänglanzes wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Feinst pulverisierter, getrockneter Molybdänglanz wurde zum Zwecke der Schwefelbestimmung in Bromsalzsäure aufgeschlossen, das Brom abgedampft und die Schwefelsäure nach der üblichen Weise als Bariumsulfat bestimmt. Eine andere Probe wurde mit Königswasser aufgeschlossen, mehrmals zur Trockene eingedampft und die dabei abgeschiedene Molybdänsäure dann mit Ammoniak aufgenommen, wobei das Eisen als Hydroxyd zurückbleibt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme wurde die Lösung in Ammoniumsulfomolybdat übergeführt und dieses durch Schwefelsäure in Molybdäntrisulfid und Schwefelwasserstoff zerlegt. Nachdem sämtlicher Schwefelwasserstoff vertrieben worden war, wurde in der Wärme auf einem gewogenen Filter abfiltriert, mehrmals mit heissem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Ein aliquoter Teil von Molybdäntrisulfid wurde sodann mit Wasserstoff im Rosetiegel reduziert. Man erhielt auf diese Weise Molybdändisulfid, welches gewogen und dessen Menge auf den Gesamtniederschlag umgerechnet wurde. Das Eisen wird als Eisenoxyd zur Wägung gebracht.

Es wurden von jeder der beiden Sorten des Molybdänglanzes je drei vollständige Analysen ausgeführt; sie ergaben folgendes Resultat:

A) Analyse des grauen, körnigen Molybdänglanzes:

	I	II	III
Mo	54,92 Proz.	55,81 Proz.	53,02 Proz.
S	40,16 „	39,01 „	41,91 „
Fe	4,85 „	4,30 „	4,41 „
	99,93 Proz.	99,12 Proz.	99.34 Proz.

B) Analyse des reineren, glänzend und blättrigen Glanzes:

	IV	V	VI
Mo	56,61 Proz.	55,95 Proz.	55,78 Proz.
S	40,92 „	41,01 „	41,71 „
Fe	2,21 „	3,51 „	2,35 „
	99,74 Proz.	99,47 Proz.	99,84 Proz.

Der Eisengehalt des reineren Molybdänglanzes beträgt somit 2—3 Proz. Das Schwefeleisen und die geringen Mengen von Eisenoxyd finden sich in dem Mineral in dünnen Lamellen zwischen vollständig reinem Molybdänsulfid abgelagert; es wäre für die Technik eine leichte Aufgabe, die Eiseneinlagerungen durch ein nasses Aufbereitungsverfahren abzuscheiden und den Molybdänglanz in völlig reinem Zustande zu gewinnen. Einige Schlämmversuche lieferten ein ähnlich gutes Resultat. Wurde bei den zu beschreibenden Versuchen ein verhältnismässig reines Produkt angestrebt, so wurden Stücke mit blättriger Struktur ausgesucht und Eiseneinlagerungen durch Abschaben möglichst entfernt oder aber mit Salzsäure ausgekocht.

Reduktionsversuche.

I. Mit Mischmetall.

Die Untersuchung der Metalle der seltenen Erden durch Muthmann und Weiss[9]) ergab, dass bei der Vereinigung von Cer mit Sauerstoff eine Wärmemenge entwickelt wird, welche nahezu die Bildungswärme des Aluminiumoxydes erreicht, und dass das Mischmetall, d. i. die Legierung der Metalle der seltenen Erden, die Verbrennungswärme des Aluminiums überschreitet. Das Mischmetall hat etwa folgende Zusammensetzung: 45 Proz. Cer, 20 Proz. Didym, 20 Proz. Lanthan, 15 Proz. Samarium, Gadolinium, Yttrium, Erbium. Da nun dieses Mischmetall eine so hohe Verbrennungswärme besitzt, wurde es als Reduktionsmittel, ähnlich wie es Goldschmidt mit Aluminiumpulver getan hat, zur Darstellung von hochschmelzenden Metallen respektive zur Reduktion von Metalloxyden verwandt. Derartige Reduktionsversuche bildeten den Gegenstand einer Arbeit von L. Weiss und O. Aichel[10]) im hiesigen Laboratorium. Sie verwendeten zur Reduktion reines Molybdänsäureanhydrid, gemischt mit Mischmetall nach der Gleichung

$$2MoO_3 + 3M = 3M_2O_3 + 2Mo.$$

Dieses Gemisch wurde in einem Magnesiatiegel mit Hilfe einer Zündmasse zur Reaktion gebracht. Bei dieser Reaktion resultierte kein eigentlicher Regulus von Metall, sondern es zeigte sich in der erkalteten Masse eine Anzahl grösserer und kleinerer Kugeln von silberweisser Farbe und kristallinischem Bruch. Die Analyse ergab einen Gehalt von 99,97 Proz. Molybdän.

Dasselbe Verfahren benützte ich nun, um die Reduktion von Molybdänglanz durchzuführen. Feinst pulverisierter Molyb-

9) Liebigs Ann. d. Chemie. 331. 1—46.

10) Annalen der Chemie (370—389).

dänglanz wurde mit Mischmetall gehörig vermengt, die Mischung in einen Magnesiatiegel gebracht und mit Hilfe einer Zündmasse angezündet. Der Verlauf der Reduktion war sehr heftig und dauerte nur kurze Zeit. In Schlacke eingehüllt zeigten sich mehrere Metallkörner von beträchtlicher Grösse, deren schwerstes 2 g wog. Das erhaltene Metall hatte einen silbergrauen Metallglanz, war sehr hart und spröde. Es wurde im Achatmörser zu feinem Pulver zerrieben und auf Molybdän und die anderen Bestandteile untersucht.

Zu diesem Zwecke wurde fein gepulvertes Metall in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, wobei ein weisser Niederschlag von Molybdänsäureanhydrid entstand. Nachdem sich das schwarze Pulver vollständig aufgelöst hatte, wurde die Molybdänsäure nach gehöriger Verdünnung abfiltriert, ausgewaschen, darauf in überschüssigem Ammoniak gelöst und durch Schwefelwasserstoff in sulfomolybdänsaures Ammonium übergeführt und im übrigen verfahren, wie bereits oben angegeben. Beim Lösen der Molybdänsäure in Ammoniak hinterblieb ein gelbbrauner Niederschlag, welcher ausser Eisen Spuren von Mischmetall enthielt. Die quantitative Analyse ergab:

Mo = 85,17 Proz.
Fe = 14,32 „ = 99,49 Proz.

Der Cergehalt ist auf einen Überschuss von Mischmetall im Reaktionsgemisch zurückzuführen, ein Beweis, dass sich Molybdän mit Cer legieren kann und dass zur Herstellung von reinem Molybdän ein Überschuss des Reduktionsmetalls vermieden werden muss.

II. Einwirkung von Mischmetall auf überschüssigen Molybdänglanz.

Es wurden 4 g Molybdänglanz und 5 g Mischmetallspäne gemischt. Eingeleitet wurde die Reaktion durch eine Zündmasse, welche aus Kaliumchlorat, Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd besteht. Unter heftigem Verbrennen und greller Lichterscheinung verlief die Reaktion. Nach dem Erkalten wurde am Boden des Magnesiatiegels in geschmolzenes Sulfid

eingebettet ein Metallregulus gefunden von $2^1/_2$ g Gewicht. Dieser wurde im Stahlmörser zerkleinert und zunächst qualitativ untersucht; es ergab sich die Anwesenheit von Aluminium, Eisen und Spuren seltener Erden, Schwefel konnte nicht nachgewiesen werden.

Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

89,69	Proz.	Mo
5,77	„	Al
4,02	„	Fe + (Ce)
99,48	Proz.	

Das Metall hat eine silbergraue Farbe mit geringem Glanze, war sehr hart und spröde und zeigte bläuliche Anlauffarbe, die wahrscheinlich von Molybdänoxyden herrührt.

Die eben beschriebenen Reduktionsversuche des Molybdänglanzes mit Mischmetall können natürlich nur theoretisches Interesse beanspruchen. Von grösserer praktischer Bedeutung war dagegen folgender Versuch: Es sollte probiert werden, ob es möglich wäre, durch Einwirkung von Eisenoxyd auf Molybdänglanz letzterem den gesamten Schwefelgehalt zu entziehen, unter der Voraussetzung, dass sich dabei Schwefeleisen und Schwefeldioxyd bildet. Der Prozess sollte also etwa nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$7\,MoS_2 + 4\,Fe_2O_3 = 7\,Mo + 8\,FeS + 6\,SO_2$$

Dieses Gemisch wurde in einen Porzellantiegel gebracht und durch einen Teclubrenner bis zur Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich, dass keine Reaktion eingetreten war. Zwar entwickelten sich beim Erhitzen Dämpfe von schwefliger Säure, dieselben konnten jedoch auch durch einfache Verbrennung des Schwefels des Molybdänglanzes entstanden sein. Sonst war keine weitere Reaktion eingetreten; Eisenoxyd und der grösste Teil des Molybdänglanzes waren unverändert geblieben.

Um die Oxydation des Molybdänglanzes zu vermeiden, war es notwendig, die Reaktion in gewünschtem Sinne in möglichst kurzer Zeit unter Ausschluss der Luft auszuführen; deshalb wurde die Reaktion durch die besprochene Zündmasse eingeleitet; aber auch in diesem Falle wurde kein wesentlich besseres Resultat erhalten.

Man mischte deshalb dem Gemenge noch Aluminiumpulver zu, etwa im Sinne folgender Gleichung:

$$MoS_2 + Fe_2O_3 + 2Al = Mo + 2FeS + Al_2O_3$$

Wider Erwarten war auch in diesem Falle die Reaktion eine recht träge, und es wurde kein geschmolzenes Metall erhalten. Wurde die relative Menge des Aluminiums noch mehr erhöht:

$$3Mo_2S_2 + 4Fe_2O_3 + 12Al = Mo_3Fe_8 + 4Al_2O_3 + 2Al_2S_3$$

so fand zwar eine etwas stärkere Reaktion statt, aber es resultierte trotzdem nur eine graue Schlacke, weil die Masse nicht genügend zusammengeschmolzen war.

Zweifellos waren diese ungünstigen Ergebnisse auf eine zu niedrige Reaktionstemperatur zurückzuführen. Wollte man ein besseres Resultat erlangen, so musste dieselbe wesentlich erhöht werden, und zwar in solchem Masse, dass das zu erwartende Metall mit Sicherheit in schmelzflüssigem Zustand erfolgte. Da nun der Schmelzpunkt des metallischen Molybdäns ein ziemlich hoher ist, so waren die Bedingungen für die Verwendung des elektrischen Ofens gegeben. Die Arbeitsweise musste sich also der von Moissan angewandten nähern. Es wurde für den ersten Versuch ein Strom von 50—100 Amp. bei einer Klemmenspannung von 20—40 Volt benützt. Als Schmelzgefäss diente ein Graphittiegel von 10 cm Höhe und 6 cm Durchmesser, welcher mit dem negativen Pole der Stromquelle verbunden wurde. Als Anode wurde ein Graphitstab von 4 cm Durchmesser verwendet. Um Wärmeverluste zu vermindern, wurde der Tiegel mit Chamottepulver umgeben. Das Gemisch, das nach der oben erwähnten Formel zusammengesetzt war, wurde in kleinen Portionen eingetragen. Man beobachtete anfangs ein starkes Verpuffen, und erst nachdem im Tiegel ein grösserer Wärmevorrat aufgespeichert war, bemerkte man ein allmähliches Schmelzen der Masse. Bei weiterem Verlaufe des Versuches konnte man heftiges Spratzen beobachten, und die Reaktion wurde schliesslich ziemlich heftig; dem Schmelzgefässe entströmten grosse Mengen von schwefliger Säure; auch bemerkte man bald den weissen Rauch der Molybdänsäure, welche die Anode und ihren Bewegungsmechanismus mit einer aschgrauen Masse in beträchtlicher Menge überzog. Entfernte man die

Anode von dem als Kathode fungierenden Schmelzgut, erhöhte man also die Spannung, so konnte man einen Lichtbogen von 2 bis 3 cm Länge bemerken, der jedoch sehr unbeständig war und leicht abriss. Nachdem die ganze Masse längere Zeit erhitzt worden war, hörte das lebhafte Spratzen, Funkensprühen und die Entwicklung von schwefliger Säure auf, und man bemerkte einen schönen, gleichmässigen, weissglühenden Schmelzfluss. Nach etwa 45 Minuten langer Arbeitszeit konnte die Reaktion, nachdem die Entwicklung der schwefligen Säure aufgehört hatte, als beendet betrachtet werden. Der Schmelzfluss wurde mit gepulverter Kohle bedeckt und erkalten gelassen. Da der Schmelzfluss sich an die Wandungen des Tiegels festgesetzt hatte, musste derselbe zertrümmert werden. Es zeigte sich hierbei in der Nähe des Bodens ein schöner, schwarzer Metallregulus, der beim Anschleifen schönen Metallglanz zeigte. Der Bruch des Produktes zeigte eine kristallinische, körnige Struktur und silbergraue Farbe; das Metall hatte ein hohes spezifisches Gewicht und war sehr hart und spröde. Der Regulus füllte den ganzen unteren Teil des Tiegels aus und war nicht mit Schlacke durchsetzt. Oberhalb des Regulus hatte sich die Schlacke als homogene, schwarzgraue Masse abgeschieden. Bei der qualitativen Analyse wurde Molybdän, Schwefel, Eisen und Spuren von Kieselsäure gefunden. Zum Zwecke der quantitativen Untersuchung wurde das fein gepulverte Metall in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die dabei ausgeschiedene Molybdänsäure wurde abfiltriert, in Ammoniak aufgelöst und nach der früher angeführten Methode bestimmt. Im Filtrat wurde Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Oxyd bestimmt. In einer eigenen Portion wurde der Schwefel in bezug auf seinen Gehalt festgestellt. Um bei dieser Bestimmung ein Mitfallen von Bariummolybdat zu vermeiden, muss man die Auflösung der Legierung stark mit Salzsäure ansäuern und die Filtration des Bariumsulfats erst nach zwei Tagen vornehmen Bei der quantitativen Analyse wurde folgendes festgestellt:

51,98 Proz. Mo
40,54 „ Fe = **99,48 Proz.**
6,96 „ S

Bei diesem Versuche waren gemäss der Gleichung 3 Teile Molybdänglanz und 4 Teile Eisenoxyd verwendet worden. Wenn nun die Reaktion ganz im Sinne der Formel verlaufen wäre, so hätte sämtlicher Schwefel in schweflige Säure übergeführt werden müssen, und man müsste eine schwefelfreie Molybdäneisenlegierung erhalten haben. Die quantitative Analyse ergab jedoch einen Gehalt von etwa 7 Proz. Schwefel. Um nun auch diesen hohen Schwefelgehalt zu vermeiden, wurde beim nächsten Versuche ein Überschuss von Eisenoxyd angewandt.

Schmelze von Molybdänglanz und überschüssigem Eisenoxyd im elektrischen Ofen.

Bei diesem Prozesse wurden auf 3 Teile Molybdänglanz $5^1/_2$ Teile Eisenoxyd gegeben. Es wurde als Schmelzgefäss wieder wie beim vorigen Versuch ein Graphittiegel von demselben Inhalt gewählt; auch die Stromverhältnisse waren die gleichen. Es zeigte sich auch hier anfangs ein sehr lebhaftes Funkensprühen und Spratzen der Masse, und schliesslich schmolz dieselbe wieder ruhig und gleichmässig. Nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes fand sich am Boden des Tiegels gleichfalls ein Metallregulus, der den ganzen unteren Raum des Tiegels einnahm. Darüber schied sich die Schlacke von schwarzglänzender Farbe ab. Der Regulus zeigte angeschliffen einen lebhaften Metallganz und kristallinisches, körniges Gefüge. Das Metall war jedoch nicht so spröde wie das bei der vorigen Schmelze erhaltene, war auch etwas homogener. Das Metall hatte eine dunkle Farbe. In der Schlacke war viel Schwefeleisen, etwas Kieselsäure und Molybdän enthalten. Die quantitative Analyse, die nach früher angegebener Methode durchgeführt wurde, hatte folgendes Ergebnis:

Mo	50,42	Proz.	
Fe	43,61	„	= **99,27 Proz.**
S	5,24	„	

Es hatte sich also ergeben, dass bei einem Überschuss von Eisenoxyd sich der Gehalt des Schwefels um ein beträchtliches vermindern lässt, dass jedoch auch gleichzeitig der Gehalt an Eisen steigt, während derjenige des Molybdäns fällt.

Da nun das gebildete Metall einen noch recht beträchtlichen Schwefelgehalt und zahlreiche Hohlräume im Innern des Regulus aufwies, so wurde bei einem weiteren Versuche ein bedeutender Überschuss von Eisenoxyd angewendet, ausserdem liess man den elektrischen Strom wesentlich länger auf den Schmelzfluss einwirken.

III. Schmelze von Molybdänglanz und überschüssigem Eisenoxyd.

Zur Verwendung gelangten diesmal 45 g Molybdänglanz und 75 g Eisenoxyd, ausserdem wurden 17 g des Metalls der vorhergehenden Schmelze zugegeben. Angewandt wurde durchschnittlich ein Strom von 25 Volt Spannung bei einer Stromstärke von 75 Amp. Die Einwirkungsdauer betrug fast eine Stunde. Der Schmelzprozess verlief sehr ruhig und gleichmässig von Anfang an, auch zeigte sich diesmal kein so starkes Verdampfen von Molybdänsäure. Nachdem das Material vollständig eingeschmolzen war, liess man den elektrischen Strom noch 10 Minuten auf den Schmelzfluss einwirken, damit die Reaktion möglichst zu Ende geführt würde. Beim Erkalten zeigte sich ein grosser, spezifisch schwerer Metallregulus, dessen Oberfläche innig mit der Schlacke verwachsen war. Nachdem diese entfernt war, zeigte der Regulus eine ziemlich glatte Metalloberfläche, die beim Anschleifen stark glänzend wurde. An der Oberfläche konnte man noch blaue Einlagerungen, von gebildetem Molybdänoxyd herrührend, beobachten. Das erhaltene Metall zeigte diesmal ein sehr festes Gefüge, war sehr hart, hatte einen feinkörnigen Bruch, war heller in der Farbe als das vorige Metall, nicht so spröde wie dieses und zeigte im Innern keine Hohlräume. Bei der quantitativen Analyse ergab sich ein wesentlich geringerer Schwefelgehalt, der Molybdängehalt war höher, während der Eisengehalt fast der gleiche wie im vorigen Fall war. Durch den grossen Überschuss an Eisenoxyd, sowie durch die längere Arbeitsdauer wurde der Gehalt an Schwefel verringert. Es wurden nun noch ver-

schiedene Versuche gemacht, die alle in beschriebener Weise ausgeführt wurden. Nur der Gehalt an Eisenoxyd, sowie die Arbeitsdauer wurden noch erhöht. Aus diesen Versuchen ergab sich nun, dass der Schwefelgehalt sich nicht mehr weiter verringern liess. Man kam nun zu dem Schlusse, dass zwar eine hochprozentige Molybdäneisenlegierung nach der angegebenen Methode herstellbar ist, dass jedoch ein immerhin beträchtlicher Schwefelgehalt von 2—3 Proz. nicht zu vermeiden ist.

Darstellung des metallischen Molybdäns aus Molybdänsäureanhydrid und Molybdänglanz.

I. Fein pulverisierter Molybdänglanz wurde stark an der Luft erhitzt, wobei er unter starker Entwicklung von schwefliger Säure in Molybdänsäureanhydrid überging. Das erhaltene Produkt wurde mit Molybdänglanz im Verhältnis der Gleichung:

$$4\,Mo\,O_3 + 3\,Mo\,S_2 = 7\,Mo + 6\,SO_2$$

zusammengemischt und im elektrischen Ofen zur Reaktion gebracht. Dabei beobachtete man eine sehr heftige Reaktion, der Schmelzfluss schäumte sehr heftig, dass er sogar die Anode berührte. Man hatte alsdann keinen Lichtbogen mehr; der Prozess hatte vielmehr das Aussehen einer reinen Elektrolyse im Schmelzfluss, dabei sank die Spannung natürlich sehr stark, nämlich bis auf 5 Volt herab, die zu Anfang des Prozesses 40 Volt betrug. Die Stromstärke musste dadurch auch in die Höhe gehen und erreichte über 100 Amp. Die Folge davon war, dass nur geringes Verdampfen von Molybdänsäureanhydrid stattfand, weshalb das charakteristische Sublimat nicht beobachtet wurde. Durch die geringe Spannung des Stromes wurde die Wärmezufuhr dermassen verringert, dass bloss noch Rotglut im Schmelztiegel auftrat, auch hörte schliesslich diese auf. Die Spannung musste also wieder erhöht werden und wurde sodann auf 35—40 Volt gebracht dadurch, dass man die Anode um ein beträchtliches Stück in die Höhe zog. Die durch die höhere Spannung erzeugte Hitze veranlasste wieder starkes Verdampfen von Molybdänsäureanhydrid. Das Schmelzgut war nicht mehr in ruhigem Fluss, sondern es zeigte sich noch unter heftigem Spratzen,

Schäumen und Funkensprühen eine sehr ungleichmässige, manchmal sehr heftige Verdampfung von Molybdänsäureanhydrid. Infolge dieses Sublimierens war die Ausbeute an metallischem Molybdän sehr gering, auch fand sich beim Erkalten der Schmelze kein einheitlicher Metallregulus vor: Am Boden des Tiegels sass ein etwa 2 mm dicker Ueberzug von metallischem Molybdän. An den höheren Umrandungen des Schmelzflusses zeigten sich mehrere kleine Metallkügelchen, die auf gemeinsamer Schlacke aufgewachsen waren. Diese hatte ein graues Aussehen, war leicht zerreibbar und bestand hauptsächlich aus den niederen Oxydationsstufen des Molybdäns. Das Metall selbst war sehr hart und spröde und zeigte einen silberhellen Metallglanz. Das Resultat der quantitativen Analyse war folgendes:

Mo	88,72 Proz.		
S	5,98 „	=	**99,87 Proz.**
Fe	5,12 „		

Um bei diesem Versuche eine höhere Reaktionstemperatur zu erhalten, welche im vorigen Falle wahrscheinlich zu niedrig war, wurde zu dem Gemische von 4 Teilen Molybdänsäureanhydrid und 3 Teilen Molybdänglanz fein pulverisiertes Aluminium zugegeben. Eingeleitet wurde die Reaktion durch eine aus Bariumsuperoxyd, Kaliumchlorat und Aluminium hergestellte Zündmasse; als Gefäss diente ein Chamottetiegel. Die Reduktion verlief mit explosionsartiger Heftigkeit, so dass der grösste Teil des Reaktionsgemisches aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Nach dem Zerschlagen des Tiegels zeigte sich ein schlackenartiges Gemenge, das die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns, dann Schwefel und die Bestandteile der Zündmasse enthielt. Die Reduktion war also nicht ganz durchgeführt. Um die Reaktionstemperatur noch mehr zu steigern, wurde beim nächsten Versuche der Prozess in beschriebener Weise eingeleitet und beim weiteren Fortschreiten desselben noch aus einem Knallgasbrenner Leuchtgas und Sauerstoff und gegen Schluss des Prozesses nur Sauerstoff zugeführt. Die Verbrennungstemperatur des Aluminiums im Sauerstoff und des Gases reichte nun zur Bildung einer gleichmässigen Schmelze und zur Abscheidung von metallischem Molybdän

hin. Die Reaktion verlief bei diesem Versuche viel ruhiger als früher, und nach dem Erkalten fand sich am Boden des Tiegels ein glatt zusammengeschmolzener, silberglänzender Metallregulus von grosser Härte und homogener Beschaffenheit vor. Der Bruch war scharfkantig, glänzend und glatt. Der Regulus war diesmal in Schlacke eingebettet und nicht wie bei den vorigen Versuchen am Boden des Tiegels fest aufgeschmolzen. In der Schlacke fanden sich noch viele kleine Metallkügelchen von silberglänzendem Aussehen. Die Schlacke selbst hatte ein grauschwarzes Aussehen und enthielt die niederen Oxydationsprodukte des Molybdäns neben Schwefel und den Bestandteilen der Zündmasse. Bei der quantitativen Analyse des Regulus wurde folgende prozentuale Zusammensetzung ermittelt:

Mo 82,52 Proz.
S 6,51 „ = **99,03 Proz.**

Auch fanden sich geringe Mengen von Kieselsäure und Eisen. Aluminium wurde in dem Regulus nicht vorgefunden, ein Zeichen, dass Molybdän und Aluminium sich schwer legieren.

Darstellung von metallischem Molybdän aus Molybdändioxyd und Molybdänglanz im elektrischen Ofen.

Bei allen bisher angestellten Versuchen trat das rasche Verflüchtigen des Molybdänsäureanhydrids bei verhältnismässig niederer Temperatur als recht missliche Erscheinung auf.

Diese Eigenschaft besitzt in weit geringerem Masse das Molybdänoxyd, das sehr hohe Temperaturen aushält, ohne zu verdampfen. Es wurde deshalb der vorige Versuch wiederholt unter Anwendung von Molybdänoxyd an Stelle der Molybdänsäure. Das Molybdänoxyd wurde durch Reduktion von Molybdänsäureanhydrid mittelst Leuchtgases bei einer Temperatur von circa 500° hergestellt. Die Reduktion wurde zuerst in einer Porzellanröhre, welche im Verbrennungsofen erhitzt wurde, bewerkstelligt, jedoch zeigte sich, da man den Prozess nicht gut überwachen konnte, dass die Reduktion zu weit vorgeschritten war.

Die ganze Masse war schwarzgrau geworden und haftete mit solcher Festigkeit an der Röhre, dass sich das Produkt zu weiterer Verarbeitung nicht gut gewinnen liess.

Um die Reduktion besser regulieren zu können, wurde eine weite, schwer schmelzbare Röhre verwendet. Nach etwa 10 Minuten war der Prozess beendigt, und diesmal erhielt man ein schönes blaugraues Molybdändioxyd. Zur Schmelze im elektrischen Ofen wurden 82 g Molybdändioxyd und 50 g Molybdänglanz verwendet, also mehr Dioxyd, als theoretisch nötig wäre. ($2\,MoO_2 + MoS_2 = 3\,Mo + 2\,SO_2$.) Beim Schmelzen vernahm man öfters explosionsartiges Knallen und teilweise sehr heftiges Spratzen und Funkensprühen. Zum Schlusse wurde der Schmelzfluss sehr gleichmässig und ruhig. Während des Prozesses wurde sehr viel schweflige Säure entwickelt, und es fand nur ein sehr geringes Verdampfen von Molybdändioxyd statt. Zeitweilig trat ein Lichtbogen von 2—3 cm Länge auf, der jedoch recht unbeständig war. Es wurde eine Stromstärke von 50—100 Amp. und eine Spannung von 20—40 Volt angewandt. Die Arbeitszeit betrug 30 Minuten. Nach dem Erkalten zeigte sich ein Metallregulus, der 65 g wog, von grauer Farbe war und Glas ritzte. Der Bruch war sehr scharf und glänzend. Angeschliffen zeigte der Regulus eine schöne, homogene, stark glänzende Oberfläche.

Die quantitative Analyse ergab:

$$\begin{matrix} Mo = 98{,}45 \text{ Proz.} \\ S = 0{,}72 \text{ „} \end{matrix} = \mathbf{99{,}17\ Proz.}$$

Die Analysen der bisher erhaltenen Metallreguli wiesen einen mehr oder minder grossen Gehalt an Schwefel auf; eine Reihe weiterer Versuche ergab dasselbe Resultat, und es war unmöglich, auf die beschriebene Art reines, schwefelfreies, metallisches Molybdän herzustellen.

Bei den folgenden Versuchen wurde deshalb darauf hingewirkt, den Schwefelgehalt des Metalles vollkommen zu vermeiden. Nach manchen missglückten Versuchen gelang es schliesslich, in der Verwendung von gebranntem Kalk ein Mittel zu finden, welches gestattet, ein völlig schwefelfreies Metall herzustellen. Dabei besitzt der Kalk den Vorzug, in keiner Weise mit Molybdänmetall zu reagieren.

Darstellung von metallischem Molybdän aus Molybdänglanz und gebranntem Kalk.

Die Bildung des Metalls wurde im Sinne folgender Gleichung angestrebt:

$$3\,Mo\,S_2 + 4\,CaO = 3\,Mo + 4\,CaS + 2\,SO_2.$$

Es durfte dabei erwartet werden, dass die Schwerschmelzbarkeit des Kalks und des Schwefelcalciums einen bedeutenden Aufwand von elektrischer Energie notwendig machen würde. Herr Baurat Uppenborn hatte die Liebenswürdigkeit, uns die vorzügliche Einrichtung des Laboratoriums des städtischen Elektrizitätswerkes zur Verfügung zu stellen; ich möchte daher dem genannten Herrn für dieses Entgegenkommen meinen wärmsten Dank aussprechen.

Fein gepulverter Molybdänglanz und gebrannter Kalk wurden innig vermischt und im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen. Es wurde versucht, mit einer Niederspannungsmaschine bei 13,5 Volt Spannung das Material einzuschmelzen. Die Spannung reichte aber, um einen Schmelzfluss zu erreichen, nicht aus. Daher wurde eine Pufferbatterie von 40 Volt Spannung benützt; eine Stromstärke von 600 Amp. konnte dauernd nicht aufrecht erhalten werden (wegen zu kleinem Vorschaltwiderstand), weshalb auf 400 Amp. zurückgegangen wurde. Der Schmelzprozess verlief anfangs etwas heftig bei lebhaftem Funkensprühen des überschäumenden Schmelzflusses. Gegen Ende der Reaktion wurde ein ruhiger gleichmässiger Fluss beobachtet. Nach dem Erkalten zeigte die Schmelze eine blasige Beschaffenheit, war von eisengrauer Farbe und hatte eine kristallinische Struktur. Die Schmelze war in ihrem dem Boden näher liegenden Teile spezifisch schwerer als die oberen Partien. In der Nähe der Kathode zeigte sich ein kleiner Regulus von aschgrauem Metallglanze und hohem spezifischen Gewichte, sehr hart und spröde. Der Bruch war scharf und feinkörnig. Die Schmelze, die der Hauptsache nach Schwefelcalcium enthielt, entwickelte bei Behandlung mit Salzsäure grosse Mengen Schwefelwasserstoff. Calciumcarbid konnte nicht nachgewiesen werden; jedoch fanden sich beträchtliche Mengen von Molybdänoxyd.

Bei der qualitativen Analyse der Schlacke und des Regulus zeigte sich, dass sämtlicher Schwefel in die Schlacke übergegangen war, während im Regulus kein Schwefel konstatiert wurde. Die qualitative Analyse des Regulus ergab:

Mo = 95,37 Proz.
Fe = 3,12 „ = **99,22 Proz.**
Ca = 0,73 „

Der Kalkgehalt rührt ausschliesslich von geringen Verunreinigungen der Oberfläche des Metallstückes her. Die Ausbeute war sehr gering, etwa 3 g. Um eine grössere Ausbeute zu erhalten, wurde bei der nun folgenden Schmelze noch Kohle zugemischt, damit die Reaktion im Sinne der Gleichungen:

I. $Mo S_2 + 2 Ca O + C = Mo + 2 Ca S + CO_2$
II. $2 Mo S_2 + 2 Ca O + 2 C = 2 Mo + 2 Ca S + CS_2 + 2 CO$

verliefe.

Darstellung von metallischem Molybdän aus Molybdänglanz, Kalk und Kohle.

Es wurden 1 kg Molybdänglanz, 1 kg gebrannter Kalk und 0,15 kg Kohle innig zusammengemischt und der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen. Verwendet wurde ein Strom von einer Akkumulatorenbatterie mit 40 Volt Spannung; die Stromstärke variierte während des Prozesses zwischen 300 und 500 Amp. und später zwischen 500 und 180 Amp. Die Schmelze verlief ziemlich ruhig, und das Resultat war nach dem Erkalten von glasartigem Aussehen und grauweisser Farbe und zeigte viele Hohlräume.

Eingesprengt fanden sich weisse, unregelmässig begrenzte millimeterdicke Metallpartien, meist schichtenförmig abgeschieden, von ausserordentlich schönem Metallglanz, welche Glas ritzten. Am Boden des Graphittiegels fand sich kein Metallregulus. Bei der qualitativen Untersuchung des Metalls wurde ein geringer Gehalt von Kieselsäure und Graphit in Blättchenform festgestellt. Ausserdem fanden sich nur geringe Spuren von Eisen. Der ganze Eisengehalt fand sich diesmal in der Schlacke an Schwefel gebunden. Diese hatte ein tiefschwarzes, glänzendes

Aussehen von scharfem Bruch und enthielt ausser Eisen, Calciumcarbid, Schwefel viel Kohlenstoff und Molybdänoxyde. Um den Gesamtkohlenstoffgehalt des Metalls zu bestimmen, wurde nach Art der Elementaranalyse verfahren. Der Graphit wurde nach einer von Moissan angegebenen Methode bestimmt. Der bei der Auflösung des Metalls sich abscheidende Kohlenstoff wurde abfiltriert und bei 40° mit rauchender Salpetersäure behandelt, wodurch die amorphe Kohle zerstört wird. Der hinterbleibende Graphit wurde abfiltriert, mit Fluorwasserstoffsäure und dann mit warmer konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

Es ergaben sich:

Mo	= 97,61	Proz.	
Si	= 1,01	„	
Ca	= 0,15	„	= **99,39 Proz.**
C amorph	= 0,34	„	
C graphit	= 0,28	„	

Die Ausbeute war im Verhältnis der angewandten Mengen sehr gering. Die Arbeitsdauer des Prozesses betrug 1 Stunde und 20 Minuten. Die Reaktion verlief im Sinne der zweiten Formel, da neben Schwefelkohlenstoff sich noch Calciumsulfid gebildet hatte.

Versuch zur Darstellung von metallischem Molybdän aus Molybdänglanz, Aluminiumoxyd und Braunstein.

Um die Oxydation des Schwefels des Molybdänglanzes zu erleichtern, wurde nunmehr eine grössere Menge von Braunstein zugegeben, wobei man mit Aluminiumoxyd eine Verschlackung des Molybdäns in Form eines Spinells oder einer ähnlichen Verbindung erreichen wollte. Zur Verwendung gelangten 0,5 kg Molybdänglanz, 0,6 kg Aluminiumoxyd und 0,55 kg Braunstein. Die Stromstärke bewegte sich während des Schmelzprozesses zwischen 350 und 500 Amp., die Spannung schwankte zwischen 19 und 20 Volt. Die Masse schmolz sehr leicht ein, wobei die Spitze der Anode fast fortwährend von der Schmelze bedeckt war. Versuchte man einen Lichtbogen zu erzeugen, so

riss derselbe sehr rasch ab. Man hatte hier bloss eine richtige Schmelzelektrolyse mit guter Benetzung. Die Spannung von 20 Volt erwies sich für diesen Prozess als zu hoch, weshalb auf 10 Volt umgeklemmt wurde. Gegen Schluss des Schmelzprozesses fand keine Benetzung mehr statt. Der Schmelzprozess verlief im allgemeinen recht ruhig. Nach dem Erkalten des Tiegels beobachtete man, dass die ganze Innenwandung desselben mit einer grün gefärbten, mehrmals zentimeterdicken Schicht bedeckt war. Dieselbe war ziemlich homogen und zeigte scharfkantige Bruchflächen. Die grüne Farbe rührte von der Bildung eines Manganats her. Der innere Teil der Schmelze war schwarzbraun, mit zahlreichen Blasen durchsetzt, in welchen Kristalldrusen sich vorfanden. Die Schmelze hatte ein hohes spezifisches Gewicht. Am Boden des Tiegels fand sich ein 2 cm hoher Metallregulus mit tombakartigen Anlauffarben. Das Metall hatte viele kleine Hohlräume, welche in bläulicher Farbe, herrührend von Molybdänoxyd, schimmerten, war grobkristallinisch und an der Oberfläche grobblätterig, von grauweisser, metallglänzender Farbe. Es liess sich leicht zerschlagen und zu Pulver zerreiben. Beim Auflösen in Königswasser hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand von Kieselsäure; auch schied sich Kohlenstoff in Form von Graphit aus. Die quantitative Analyse des Regulus ergab folgendes Resultat:

Mo =	63,36 Proz.	
S =	22,19 „	
Mn =	5,15 „	= **98,56 Proz.**
Al =	6,53 „	
Si =	1,10 „	
C (als Graphit) =	0,23 „	

Bei der Untersuchung der Schmelze zeigte sich, dass der grössere Schwefelgehalt nicht etwa in der Schlacke, sondern im Regulus sich vorfand.

S = 9,65 Proz.

Dieses ungünstige Ergebnis musste vor weiteren Versuchen mit der erwähnten Mischung abschrecken.

Da nun ein viel günstigeres Resultat bei der Schmelze von Molybdänglanz und gebranntem Kalk erhalten wurde, lag es nahe, die Rückstände jenes Versuches einem nochmaligen Schmelzen zu unterwerfen.

Darstellung von metallischem Molybdän aus den Rückständen der Kalkschmelze.

Bei der ersten Darstellung von metallischem Molybdän aus Molybdänglanz und Kalk zeigte sich, dass man zwar das gewünschte Produkt erhält, dessen Menge jedoch in gar keinem Verhältnis zur angewandten Substanz stand. Bei der Untersuchung der Schlacke wurde gefunden, dass dieselbe viel Metall enthielt; zwar nicht in Form von Kügelchen, sondern in pulverförmigem Zustande, mit Kalk zusammen gesintert. Um den Metallgehalt der Schmelze zu erhöhen und den Gehalt an Kalk und Calciumsulfid zu verringern, wurde die Schlacke fein gepulvert und abgeschlämmt. Dadurch bekam man eine schwarzgraue Masse mit hohem Molybdängehalt. Zu dem so erhaltenen Pulver wurde noch etwas Kalk zugesetzt und das Gemisch einem neuen Schmelzprozess unterworfen. Angewendet wurde ein Strom von 70—100 Amp. und 25–40 V. Während des Verlaufes des Schmelzprozesses zeigte sich bei höherer Spannung ein lebhaftes Verdampfen von Molybdänsäureanhydrid. Das Material schmolz sehr schwer zusammen, und zwar nur beim Eintragen einer frischen Portion, so dass kein einheitlicher Schmelzfluss entstand. Die Folge davon war, dass man keinen grösseren Regulus, sondern mehrere kleine Metallkügelchen von silberweissem Aussehen erhielt, die in der Schlacke eingesprengt waren. Auch konnte man dünne Metallstreifen beobachten, die abwechselnd mit Schlacke sich schichtenweise abgesetzt hatten, so dass man an diesem Umstande jedes neue Eintragen der Mischung erkennen konnte. Durch diesen Versuch wurde zwar etwas metallisches Molybdän erhalten, aber in teils fein verteiltem, kugelförmigem und teils lamellenartigem Zustande. Auch ersah man, dass das Material äusserst schwer und nur bei frischem Eintragen schmolz. Um einen regelmässigen Schmelzfluss zu erzielen, musste man ein Flussmittel zugeben. Dazu

eignet sich Flussspat in vorzüglicher Weise. Bei dem in dieser Weise abgeänderten Versuche liess sich mit Leichtigkeit ein gleichmässiges Schmelzen der eingetragenen Substanz erzielen, wenn man etwa $^1/_3$ des Gewichtes der Substanz mit Flussspat vermischte. Am Volt- und Ampèremeter zeigten sich mitunter heftige momentane Schwankungen; ein Zeichen, dass sich geschmolzenes Metall in grösseren Quantitäten im Schmelzfluss auf und ab bewegte. Es wurde ein Strom von 65—100 Amp. und 20—35 Volt angewendet. Die Arbeitsdauer betrug zwei Stunden. Als Produkt der Schmelze zeigten sich zwei glatt zusammengeschmolzene Metallreguli von gleicher Grösse und 80 g Gewicht. Das spezifische Gewicht dieses Metalles betrug 9,21. Es hatte einen sehr schönen hellen Silberglanz, der an der Luft beständig blieb. Das Metall hatte die Härte 8—9, also annähernd diejenige des Korundes. Es ritzte sehr gut Glas und Stahl und liess sich auf der Schmirgelscheibe nicht schleifen. Nur auf der Carborundumscheibe liess es sich mit grosser Mühe etwas bearbeiten. Unter dem Hammer oder im Stahlmörser liess sich das Metall nicht zertrümmern, es gelang dies nur mit einer Quetschmaschine. Es zeigte einen schönen kristallinischen, scharfen und homogenen Bruch von grauweissem Metallganz. Kleinere Bruchstücke liessen sich im Stahlmörser zerkleinern und in der Achatreibschale zu einem schwarzen Pulver zerreiben. Dieses Pulver löste sich gut in verdünntem Königswasser auf ohne Rückstand. Jedoch schied sich beim Eindampfen etwas Kieselsäure aus, welche vorher gelöst war. Um dieselbe quantitativ zu bestimmen, wurde mehreremal mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft. Zum Eindampfen konnte man Salzsäure nicht verwenden, weil sich teils flüchtige und teils in Ammoniak unlösliche Chloride des Molybdäns bilden würden. Beim Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure schied sich neben Kieselsäure auch die Molybdänsäure aus. Der Rückstand wurde mit Ammoniak behandelt, wodurch die Molybdänsäure sich löste, die Kieselsäure aber und Eisenhydroxyd zurückblieb. Letzteres wurde von der Kieselsäure durch Salzsäure getrennt.

Es ist noch zu bemerken, dass die Metallreguli vollständig in Calciumsulfid eingelagert waren, und zwar befand sich ein

Regulus in der Nähe der Kathode, der andere in der Nähe der Anode. Auch war diesmal keine dünne, blattartige Abscheidung des Metalls in der Schmelze zu beobachten, sondern ausser den beiden grossen Metallstücken befanden sich nur wenige kleinere Metallkügelchen im Calciumsulfid-Flussspatgemenge eingesprengt. Letzteres hatte ein beinahe schwefelgelbes Aussehen mit konzentrisch strahligem Gefüge. Es enthielt neben Flussspat und Schwefelcalcium nur noch geringe Mengen von Eisen. Die quantitative Untersuchung des Metallregulus hatte folgendes Ergebnis:

Mo = 94,31 Proz.
Fe = 4,58 „ = **99,70 Proz.**
Si = 0,81 „

Wie beim vorigen Versuche, so bildete sich auch bei diesem neben metallischem Molybdän in Kugelform auch solches von pulveriger Beschaffenheit. Der Rückstand der Schmelze wurde abermals pulverisiert, abgeschlämmt, mit Molybdänglanz und gebranntem Kalk nach der Formel

$$3\,MoS_2 + 4\,CaO = 3\,Mo + 4\,Ca + 2\,So_2$$

innig zusammengemengt und unter Zugabe von $^1/_3$ Flussspat einem Schmelzprozess unterworfen. Es wurde ein Strom von 50—100 Amp. und 30—40 Volt verwendet; die Arbeitsdauer betrug $1^1/_2$ Stunden. Der Schmelzprozess musste frühzeitig unterbrochen werden, da die Kohle, welche als Anode diente, in der Mitte durchbrannte. Auch wurde dieselbe während des Schmelzens am unteren Ende sehr rasch verbraucht; ihr Durchmesser von 2 cm erwies sich für die erwähnten Stromverhältnisse als zu gering. Bei der Reaktion bemerkte man diesmal ein heftiges Spratzen mit singendem, mitunter explosionsartigem Geräusche. Der Schmelzfluss war daher stark bewegt, wurde jedoch gegen Ende des Versuches ruhiger. Trotz des Zusatzes von Flussspat konnte man keinen die ganze Masse umfassenden Schmelzfluss bemerken; und nur derjenige Teil der Mischung, der sich direkt unter der Anode befand, geriet ins Schmelzen. Als Schmelzprodukt ergab sich daher nur ein schwarzgraues zusammengesintertes Metall mit häufigen Durchsetzungen von Kalk, Caciumsulfid und Flussspat. In der Schlacke fanden

sich kleine Metallkügelchen in geringer Anzahl und Grösse. Bei der Untersuchung der Schlacke zeigte sich, dass dieselbe einen grossen Gehalt an pulverförmigem Molybdän enthielt. Durch Abschlämmen wurde der Molybdängehalt erhöht, dem erhaltenen grauen Pulver wurde noch etwas Kalk und Flussspat zugemischt und die Mischung einem neuen Schmelzprozesse unterworfen. Es wurde wieder ein Strom von 50—100 Amp. und 20—40 Volt verwendet. Dieser Versuch verlief sehr ruhig. Die Zugabe von Flussspat bewirkte, dass das in den Tiegel eingetragene Material seiner Masse nach vollständig zusammenschmolz. In der Nähe der Anode schieden sich während des Schmelzprozesses silberglänzende, flüssige Metallkügelchen ab. die, zu grösseren Kugeln vereinigt, zur Kathode herabfielen. Zum Schlusse des Versuches erstarrte das Schmelzprodukt zum Teil. Während der Reaktion wurden nur geringe Mengen von Molybdänsäureanhydrid entwickelt, das sich zum grösseren Teil an der Anode absetzte und in den Prozess zurückgeführt werden konnte. Als Produkt ergab sich, auf dem Boden des Tiegels aufsitzend, ein 40 g schwerer Metallregulus von bleigrauem Aussehen. Er ritzte Glas und Stahl, liess sich an der Carborundumscheibe gut bearbeiten und erhielt dadurch eine hellmetallglänzende Oberfläche. Der Bruch war scharf und homogen, und die erhaltenen Stücke liessen sich im Stahlmörser gut zertrümmern. An dem Regulus angewachsen war eine grössere Menge metallischen Molybdäns in unvollkommenem, geschmolzenem Zustande. Dieser Metallbrocken zeigte angeschliffen lebhaften Metallglanz, durchsetzt von zahlreichen Hohlräumen, die von blauen Oxyden des Molybdäns ausgekleidet wurden und ausserdem Kalk und Calciumsulfid enthielten. Man hat es also hier mit einem stark verunreinigten Metall zu tun. Zum Zwecke einer quantitativen Analyse wurde das Pulver des Metallregulus in Königswasser aufgelöst: Es löste sich ohne Rückstand auf, auch war Kieselsäure nicht zu finden. Das Resultat war folgendes:

Mo	=	97,62 Proz.
Fe	=	1,84 „
		99,46 Proz.

Da der Flussspat zur Darstellung von metallischem Molybdän gute Dienste geleistet hat, wurde versucht, mit diesem Zusatz durch Aufwendung grösserer Spannung grössere Quantitäten des Molybdäns herzustellen.

Darstellung von metallischem Molybdän durch hohe Spannung.

2 kg Molybdänglanz, 2 kg gebrannter Kalk und 1,4 kg Flussspat wurden gemischt. Der Strom wurde von einer Akkumulatorbatterie mit 110 Volt Spannung abgenommen; die Stromstärke betrug 600—800 Amp. Als Anode diente ein Graphitstab von Achesongraphit, der durch Ausbohren eines Stabes mit 10 cm Durchmesser und 8 cm Höhe hergestellt wurde. Die Stromstärke und Spannung blieben während des Prozesses ziemlich konstant. Es wurde ein grosser Lichtbogen erzielt, der die ganze Masse in Fluss versetzte. Nach etwa einstündiger Einwirkung des Stromes wurde der Schmelzprozess beendet. Als Produkt zeigte sich eine stahlgraue, steinharte Masse, die mit vielen Hohlräumen durchsetzt war. Metallbildung in Form von Kügelchen konnte nicht konstatiert werden. In den Hohlräumen fanden sich sehr schön ausgebildete, blauschwarze Kristalle auf gemeinsamer Basis aufgewachsen; ausserdem waren noch helle, silberglänzende Metallflitter zu beobachten, die sich jedoch als nicht in Reaktion getretener Molybdänglanz erwiesen. Die Kristalle wurden in Bezug auf Kristallform von Herrn Dr. Grünling in liebenswürdigster Weise untersucht, wofür ich zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin. Zwecks Untersuchung der Kristallformen wurden besonders schöne Kristalldrusen herausgesucht.

Alle Kristalle zeigten deutlich rechtwinklige Formen und waren oft zu ganzen Stöcken vereint. Sie waren von tiefen Furchen durchzogen, auch Bihexaëder waren zu beobachten. Manche Kristalle waren sehr schmal und lang, scheinbar eine Aneinanderlagerung von Würfeln, von parallelopipedischem Aussehen. Die Länge war 6 bis 10 mal so gross als die Breite. Die Kristalle waren scharfkantig und eben auf allen Seiten und durchgehend gut ausgebildet. Ferner zeigten sie oft ge-

strickte Formen. Sie erwiesen sich als sehr spröde und spaltbar nach allen drei Richtungen des regulären Systems. Für die chemische Untersuchung wurden die Kristalldrusen mehrfach mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wodurch die mechanisch beigemengten Teile (Calciumsulfid, Kalk, Molybdänoxyde) weggelöst wurden. Zur vollständigen Reinigung der Kristalle wurden sie in einem Schlämmapparat abgeschlämmt, wodurch man die Kristalle vollständig rein erhielt. Die qualitative Analyse ergab den Gehalt an Molybdän, Schwefel und Eisen, als Verunreinigung wurde Kieselsäure gefunden.

Quantitativ wurde folgendes gefunden:

Mo	64,43	Proz.
S	31,09	„
Fe	3,18	„
Si	0,81	„

Aus dem Äquivalent-Verhältnis von Molybdän zu Schwefel = 2:3 ergibt sich sonach die Formel Mo_2S_3. Diese Verbindung wurde von Guichard[11]) dargestellt. Er erhitzte den amorphen oder kristallinischen Molybdänglanz 2—4 Minuten in einem elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt, wodurch Molybdänsexquisulfid entstand. Er beschreibt dieses als lange, stahlgraue Nadeln. Durch einige Versuche wurde übrigens festgestellt, dass sich dieses Molybdänsexquisulfid auch bei niedriger Stromstärke und Spannung bildet. Überhaupt trat dasselbe bei fast allen elektrischen Schmelzen auf. Auch ist seine Bildung von der Zeitdauer der Einwirkung des elektrischen Stromes unabhängig.

Im städtischen Elektrizitätswerke wurde nun versucht, ob eine bei 70—100 Amp. und 30—40 Volt schon einmal geschmolzene Masse bei der Einwirkung höherer Stromstärke und Spannung eine gute Ausbeute von Metall ergeben würde. Dieses Verfahren zeigte sich jedoch resultatlos, da man als Produkt einen stahlgrauen, fast durchweg gleichartigen harten Stein erhielt. Ein Regulus wurde nicht gefunden, ebenso keine Metallkörner. Erst bei einem abermaligen Schmelzen im elektrischen Ofen zeigte sich bei Anwendung einer Stromstärke von 70—100 Amp.

11) C. r. d. l'Acad. d. sciences 130. 137—39.

und 30—40 Volt Spannung ein Regulus von 20 g. Bei diesem Versuche wurde sehr reiner, vorher mit Salzsäure ausgekochter Molybdänglanz verwendet; als Schmelzgefäss diente ein Tiegel aus reinem Graphit. Als Produkt erhielt man ein hochprozentiges, nur von etwas Eisen verunreinigtes Molybdän, welches vollkommen frei von Schwefel war. Das Metall war weicher als das mit Eisen stärker verunreinigte, liess sich leicht bearbeiten und zertrümmern und zeigte einen scharfen, metallglänzenden Bruch.

Analyse des reinen Molybdäns:

Mo =	98,95 Proz.
Fe =	0,67 „
	99,62 Proz.

Bei allen bisher ausgeführten Versuchen im elektrischen Ofen war nicht mit Sicherheit zu konstatieren, ob das dargestellte Molybdän auf rein thermischem Wege oder auch durch elektrolytische Wirkung des Stromes erzeugt worden war (siehe Benetzen der Anode bei zahlreichen Versuchen). Dieser Zweifel sollte nun entschieden werden, zu welchem Zwecke folgender Versuch ausgeführt wurde.

Darstellung von metallischem Molybdän durch Widerstandsheizung.

Zu diesem Zwecke wurde eine Mischung von Molybdänglanz, Kalk und Calciumfluorid in den bekannten Verhältnissen in einem Tiegel eingetragen, der durch ein Kohlestäbchen mit der Kohlenanode leitend verbunden war. Das Kohlestäbchen war 4 cm hoch und 8 mm dick. Es wurde ein Strom von 40 bis 100 Amp. und 5—10 Volt verwendet. Dadurch kam das Widerstandsstäbchen zur hellsten Weissglut. Ein Schmelzfluss konnte nicht beobachtet werden. Als Produkt zeigte sich ein brüchiges Metall, das sich um den Widerstand in 2 mm Dicke abgeschieden hatte. Die übrige Schmelzmasse war nur zusammengesintert. Da der Widerstand nicht genügend gross war, wurde beim zweiten Versuche ein Stab als Widerstand von 4 mm Querschnitt und 8 cm Höhe verwendet. Es wurden

75—100 Amp. und 10—20 Volt verwendet. Diesmal zeigte sich, da eine grössere Hitze gebildet wurde, eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure und Molybdänsäureanhydrid. Auch bei dieser Schmelze waren nur die Partien um den Widerstand herum in Reaktion getreten. Die übrige Masse sinterte zusammen. Jedoch erhielt man diesmal ein besseres Produkt von Metallcharakter, das die Eigenschaften des früher dargestellten Molybdäns besass.

Durch diese Widerstandsheizung wurde somit bewiesen, dass die Darstellung des Molybdäns kein elektrochemischer, sondern ein thermoelektrischer Prozess ist, dass der elektrische Strom nur dazu dient, die nötige Reaktionstemperatur zu erzeugen.

Molybdän kann also im elektrischen Ofen rein und im geschmolzenen Zustande erhalten werden. Als Ausgangsmaterial kann man Molybdänglanz und gebrannten Kalk unter Zugabe von Flussspat verwenden.

Die früher angegebene Methode, das Molybdän in Form von Molybdändisulfid zu bestimmen, besitzt den Nachteil, dass bei zu starkem Reduzieren im Wasserstoffstrome das Disulfid teilweise in Metall übergeführt wird.[12]) Um die Reduktionsmethode vollständig zu vermeiden, arbeiteten Friedheim und Euler folgendes Verfahren aus.[13])

Das aus sulfoammoniakalischer Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällte Molybdäntrisulfid wird nach vollständigem Absitzen abfiltriert. Der Niederschlag wird zunächst mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser und dann mit sehr verdünntem Alkohol, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, ausgewaschen.

Nun wird vorsichtig bei bedecktem Tiegel erhitzt, bis keine Kohlenwasserstoffgase mehr entweichen. Das Trisulfid geht dabei in Disulfid über.[14])

[12]) v. der Pfordten führt deshalb vollständig in Metall über. Berichte 17, 731.

[13]) Berichte 28_2, 2063.

[14]) Gmelin-Kraut B. 2_2, 76.

Hierauf wird der Deckel abgenommen, zunächst die an der Tiegelwandung anhaftende Kohle bei möglichst niederer Temperatur weggebrannt und dann unter langsamer Steigerung der Temperatur alles Sulfid in Trioxyd verwandelt; die Überführung ist vollendet, wenn kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Das erkaltete Molybdäntrioxyd wird hierauf in Ammoniak gelöst und durch Filtrieren von unveraschten Kohlenteilchen befreit, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht, bis alles Ammoniak entwichen und gleichmässig gefärbt ist, und dann als Molybdäntrioxyd gewogen.

Die angegebene Methode versprach eine einfache Arbeitsweise und wurde deshalb auf ihre Zweckmässigkeit hin untersucht. Es wurden 12,973 g reine Molybdänsäure in Ammoniak gelöst und auf 1000 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung gelangten 20 ccm für eine Analyse zur Verwendung, was einem theoretischen Gehalte von 0,2595 g entspricht.

Folgende Resultate wurden erzielt:

I. 0,2528 g	V. 0,2546 g	IX. 0,2506 g
II. 0,2240 g	VI. 0,2540 g	X. 0,2514 g
III. 0,2390 g	VII. 0,2418 g	
IV. 0,2442 g	VIII. 0,2574 g	

Aus den Analysenangaben geht hervor, dass die angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns nicht verwendet werden kann.

Die sehr verschiedenen Resultate rühren daher, dass beim Glühen im offenen Tiegel Molybdänsäure verflüchtigt. Diese Tatsache wird von der Beobachtung bestätigt, dass am Rande des Tiegels nach dem Erkalten sich Molybdänsäure auskristallisiert vorfindet.

Ausser den gewichtsanalytischen Methoden sind auch titrimetrische bekannt geworden. So die Reduktionsmethode durch Zink in saurer Lösung von Euler und Friedheim[15]). Es wurde folgendermassen verfahren: Eine abgemessene Menge der Ammoniummolybdatlösung wurde mit ungefähr 60 ccm 26 Proz. Chlorwasserstoffsäure versetzt, wozu man 8—10 g Stangenzink in möglichst grossen Stücken zufügt. Hat die

[15]) Berichte 1882_2, 1928.

Lösung die gelbe Farbe angenommen, so kühlt man ab, ehe alles Zink verbraucht ist, spült in eine Porzellanschale, in welcher sich Wasser, verdünnte Schwefelsäure und Mangansulfatlösung (Auflösung von 100 g Salz in 500 ccm Wasser) befinden. Der Zusatz von dieser Lösung betrug bei jeder Titration[16]) 20 ccm. Man lässt sofort aus einer Pipette eine grössere Anzahl Kubikzentimeter Permanganatlösung zufliessen und titriert unter starkem Umrühren bis zum Eintritt der Rosafärbung. Bei dieser Methode war jedoch die gelbe Lösung nicht das Endprodukt der Reduktion, sondern diese ging bei jedem Versuche so lange weiter, bis die Lösung eine grüne Färbung annahm. Bei folgenden Titrationen wurden je 20 ccm Molybdänsäurelösung angewendet, die einem theoretischen Gehalt von 0,2603 g MoO_3 entsprach.

ccm $^1/_{10}$ h $KMnO_4$	g MoO_3
I. 46,0 ccm	0,2530
II. 44,5 „	0,2442
III. 45,5 „	0,2502
IV. 46,0 „	0,2530
V. 45,5 „	0,2502
VI. 45,8 „	0,2519
VII. 46,2 „	0,2547
VIII. 45,8 „	0,2519

II. Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung durch Magnesium B. Glassmann.[17])

Abgemessene Mengen einer Ammoniummolybdatlösung wurden in einem mit Bunsenventil versehenen Kölbchen mit einer genügenden Menge Schwefelsäure (1:5) und eisenfreiem Magnesium versetzt. Die Reduktion wird $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden unter gelindem Erwärmen auf dem Sandbade fortgesetzt, das kupfer-

16) Zimmermann. Berichte 1882, 779.
17) Berichte 1905_2, 604.

rote Reaktionsprodukt in eine geräumige Schale ausgeleert, mit 300 ccm Wasser (30 – 40° warm), dem etwas Schwefelsäure hinzugegeben wurde, verdünnt und mit $^1/_{10}$ n Permanganat titriert. Die Reduktion verlief heftig bei raschem Farbenwechsel der Lösung, von gelb, hellrot, dunkelrot bis zum schmutzigen Braunschwarz. Es war daher unmöglich, das in der Vorschrift angegebene kupferrote Reduktionsprodukt genau zu erkennen. Bei allen Untersuchungen wurde die Reduktion zu Ende geführt und das schwarzbraune Produkt titriert. Jedoch zeigten sich auch hier so erhebliche Unterschiede, dass auch diese Methode verlassen werden musste. Bei je 20 ccm Molybdänsäurelösung wurden angewendet:

I.	21,2 ccm $KMnO_4$	IV.	34,4 ccm $KMnO_4$
II.	33,2 „ „	V.	30,8 „ „
III.	25,0 „ „	VI.	24,2 „ „

Von den drei hier angeführten Methoden befriedigte also keine zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns. Die besten Resultate wurden durch das zwar langwierigere Reduktionsverfahren von Trisulfid zu Disulfid erhalten. Nach dieser Methode wurden auch alle Metallstücke untersucht.